

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 7 6 7 1
Application Number:

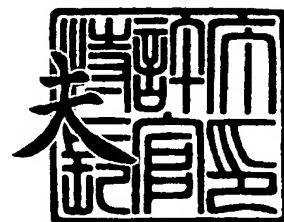
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 7 6 7 1]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 8 2 5 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2588657

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 ▲高▼ 友香子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 大林 啓治

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用紙

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆された支持体上に、親水性バインダーを含有する多孔質のインク吸収層を有するインクジェット記録用紙において、該基紙の坪量に対するコップサイズ度の比（コップサイズ度／坪量）が、0.4 以下であることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 2】 前記基紙の含水率が、基紙に対し 5～8 質量%であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 3】 前記基紙の坪量が、100 g/m²以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規の銀塩写真画質のインクジェット記録用紙に関し、詳しくは、環境湿度が変化してもカールや端部の波打ちが軽減された銀塩写真画質のインクジェット記録用紙に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、銀塩写真画質に近似のインクジェット記録用紙が急速に普及している。中でも、支持体として紙の両面をポリエチレン等のポリオレフィン樹脂で被覆した支持体を用い、その上に高いインク吸収速性を有するインク吸収層を設けたインクジェット記録用紙は、プラスチックフィルムに比べ比較的低コストであること、その重厚感やしなやかさ、平滑性、光沢性、更には絹目調やマット調の面質を容易に実現できる等の利点から、銀塩写真プリントに近い高級感のあるプリントとして幅広く普及してきており、このような構成のインクジェット記録用紙も非常に多くのものが知られている。

【0003】

しかしながら、ポリオレフィン樹脂で基紙の両面を被覆した支持体にインク吸

収層を設けたインクジェット記録用紙は、少なくとも4つの層から構成されるため、インクジェット記録用紙が保管される環境条件、特に、環境湿度が大きく変化した場合、カールの変動や端部の波打ち現象が生じやすいという弱点がある。

【0004】

より具体的には、基紙は高湿条件で伸び、逆に低湿条件では縮む特性を有しており、これに対し、両面を被覆しているポリオレフィン樹脂層の伸縮率は、一般に基紙に比べて小さいため、この両者の伸縮性の差に起因して、インクジェット記録用紙が保管される様々な湿度環境下で、種々のカールを引き起こす。

【0005】

また、支持体の表面または裏面はポリオレフィン樹脂で被覆されているために表裏からの水分の変化は通常は小さいが、インクジェット記録用紙の側面では、構成している基紙の断面部が露出しているため、この側面からの水分の出入りがあると、基紙の端部が変形する、いわゆる波打ち現象が起きる。

【0006】

このようなカールや端部の波打ち現象の程度は、インク吸収層の構成にも大きく依存するが、近年のインクジェットプリンターでは高速化や高画質化が急速に進み、インクジェット記録用紙と記録ヘッドとの間隙を狭めてきているために、単にプリント品質を低下させているだけでなく、搬送不良に伴う種々の問題を引き起こす要因となる。

【0007】

具体的には、記録ヘッドが、インクジェット記録用紙に擦りやすくなったり、あるいはインクジェット記録用紙と記録ヘッドとの距離が変化して、筋状の故障を誘発しやすい等の問題が生じやすい。

【0008】

支持体のカール調整は、表裏のポリオレフィン樹脂の組成（低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンなどの比率）あるいは表裏のポリオレフィン樹脂の厚さの比率の適宜調整で行うのが一般的である。

【0009】

しかしながら、この手段による修正だけでは、確かにある程度のカールを調整

することは可能であるが、インクジェット記録用紙を、特に高湿条件で保管した場合の端部の波打ち現象を改良するまでには至っていない。

【0010】

端部の波打ち現象は、基紙の剛度を強めることで改善されるが、この場合、紙厚を増大するのが一般的であるが、銀塩写真画質という観点からは違和感が生じる。

【0011】

近年、多く用いられているインク吸収速度が良好な多孔質インク吸収層を有するインクジェット記録用紙の場合には、一般に、インク吸収層の膜厚が $30\mu\text{m}$ 以上と厚いため、カールの制御がしずらくなり、このカール特性が更に付加されることにより、上記端部の波打ちがより強調される結果となっている。特に、一旦高湿条件で保管されたインクジェット記録用紙を、低湿環境下に移動された場合には、カールと波打ちが組合わさって、その問題がより強調されることとなる。

【0012】

従来、ポリオレフィン樹脂で基紙の両面を被覆した支持体にインク吸収層を設けるインクジェット記録用紙において、上記課題に対し種々の支持体を用いることが提案されている。

【0013】

例えば、基紙の水分を特定の値に調整した支持体が提案されている（例えば、特許文献1～3参照。）。一方、支持体に型付け処理を施して、種々の面質の記録用紙を得る支持体が提案されている（例えば、特許文献4～7参照。）。更に、特定の範囲のカール特性を有する支持体が開示されている（例えば、特許文献8参照。）。しかしながら、上記提案されている各支持体のいずれにおいても、カール特性に関しては記載されているが、本発明で目的とするポリオレフィン樹脂で被覆した支持体を有するインクジェット記録用紙の端部の波打ち現象を軽減する方法及び具体的手段に関しては一切言及されていない。

【0014】

【特許文献1】

特開 2000-85243 号公報 (特許請求の範囲)

【0015】

【特許文献 2】

特開 2001-96895 号公報 (特許請求の範囲)

【0016】

【特許文献 3】

特開 2001-96898 号公報 (特許請求の範囲)

【0017】

【特許文献 4】

特開 2000-296667 号公報 (特許請求の範囲)

【0018】

【特許文献 5】

特開 2000-296669 号公報 (特許請求の範囲)

【0019】

【特許文献 6】

特開 2001-347748 号公報 (特許請求の範囲)

【0020】

【特許文献 7】

特開 2001-63205 号公報 (特許請求の範囲)

【0021】

【特許文献 8】

特開 2001-10203 号公報 (特許請求の範囲)

【0022】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、環境湿度が変化した場合のカール安定性に優れ、かつ端部のうねりを軽減し、インクジェット記録する際の画像欠陥やヘッド擦りを低減したインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下のインクジェット記録用紙により達成される。

【0024】

1. 基紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆された支持体上に、親水性バインダーを含有する多孔質のインク吸収層を有するインクジェット記録用紙において、該基紙の坪量に対するコップサイズ度の比（コップサイズ度／坪量）が、0.4以下であることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0025】

2. 前記基紙の含水率が、基紙に対し5～8質量%であることを特徴とする前記1項記載のインクジェット記録用紙。

【0026】

3. 前記基紙の坪量が、 100 g/m^2 以上であることを特徴とする前記1または2項に記載のインクジェット記録用紙。

【0027】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録用紙（以下、単に記録用紙ともいう）に用いられる支持体は、基紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体である。

【0028】

本発明に係る支持体に用いられる基紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレン等の合成パルプあるいはナイロンやポリエステル等の合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができる。

【0029】

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、またオゾン、塩素系漂白剤あるいは過酸化水素などにより漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0030】

基紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等の白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリ

ビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤等を適宜添加することができる。

【0031】

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS P 8207に規定される24メッシュ残分と42メッシュ残分の和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分は20%以下であることが好ましい。

【0032】

基紙の坪量は50～250 g/m²が一般的であるが、本発明においては特に、100 g/m²以上であることが好ましく、更に好ましくは100～200 g/m²である。

【0033】

坪量が100 g/m²未満の場合には、紙の合成が低く端部波打ちの抑制効果が小さい。また、200 g/m²を越えると、端部波打ちやカールが軽減されるが、コストが高くなる他に、重すぎたり剛性が強すぎるためにインクジェットプリンターでの搬送性等に問題を生じやすい。

【0034】

本発明においては、基紙の（コップサイズ度／坪量）を0.4以下とすることが特徴であり、ここで規定する条件は、波打ちを抑制する観点で重要となる。

【0035】

本発明でいう基紙のコップサイズ度とは、JIS P 8140に準じて測定される。

【0036】

本発明に係る基紙において、（コップサイズ度／坪量）が0.4を越えると、波打ちが発生しやすくなり、好ましくは0.3以下、特に好ましくは0.2以下である。下限に関しては特に限定されないが、コストや製造適性の面から概ね0.05以上である。

【0037】

コップサイズ度を本発明で規定する範囲に調整する手段としては、通常、中性ロジン、アルケニルコハク酸無水物、アルキルケテンダイマーなどの公知のサイズ剤の量をコントロールすることで行われるが、種々の填料の含有量の調整や抄紙された紙のカレンダー処理条件の調整などによっても有る程度調整することができる。

【0038】

基紙中の填料としては、炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、珪酸マグネシウム、サチンホワイト、合成非晶質シリカ、酸化亜鉛など公知の填料が挙げられ、これらの填料は灰分として基紙に対して3～15質量%添加するのが好ましい。

【0039】

基紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。紙密度は $0.7 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ (JIS P 8118) が一般的である。更に、原紙剛度は、JIS P 8143に規定される条件で20～200 gが好ましい。

【0040】

基紙表面には、表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記基紙中に添加できるのと同様のサイズ剤を使用できる。

【0041】

基紙のpHは、JIS P 8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0042】

基紙の密度は $0.9 \sim 1.1$ の範囲が好ましい。

また、基紙の寸度安定性が高い方がカールの安定性や波打ちの観点で好ましく、JTAPPI No 27 B法による横方向浸水伸び試験値が3%以下、好ましくは2%以下、特に好ましくは1.5%以下にするとよい。

【0043】

次に、この基紙の両面を被覆するポリオレフィン樹脂について説明する。

この目的で用いられるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロ

ピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンが挙げられるが、プロピレンを主体とする共重合体等のポリオレフィン類が好ましく、ポリエチレンが特に好ましい。

【0044】

以下、特に好ましいポリエチレンについて説明する。

紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）及び／または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0045】

特に、多孔質インク吸収層を塗布する側のポリオレフィン層は、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをその中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリオレフィンに対して概ね1～20%、好ましくは2～15%である。

【0046】

ポリオレフィン層中には、白地の調整を行うための耐熱性の高い顔料や蛍光増白剤を添加することができる。

【0047】

着色顔料としては、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、マンガンブルー、セルリアン、タングステンブルー、モリブデンブルー、アンスラキノンブルー等が挙げられる。

【0048】

蛍光増白剤としては、ジアルキルアミノクマリン、ビスジメチルアミノスチルベン、ビスメチルアミノスチルベン、4-アルコキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸-N-アルキルイミド、ビスベンズオキサゾリルエチレン、ジアルキルスチルベン等が挙げられる。

【0049】

紙を被覆する表裏のポリオレフィンの使用量は、インク吸収層の膜厚やバック層を設けた後で低湿及び高湿化でのカールを最適化するように選択されるが、一般にはポリオレフィン層の厚さはインク吸収層側で15～40 μm 、バック層側で15～50 μm の範囲である。表裏のポリオレフィンの比率はインク受容層の

種類や厚さ、中紙の厚み等により変化するカールを調整する様に設定されるのが好ましく、通常は表／裏のポリオレフィンの比率は厚みで概ね 3 / 1 ~ 1 / 3 である。

【0050】

ポリオレフィン樹脂層の面質としては、種々のものを用いることができ、具体的には鏡面光沢性を有する支持体や、例えば、特開 2001-63204 号に記載されているような微粗面加工されて適度の光沢を有する支持体などの光沢紙用のポリオレフィン樹脂被覆紙、例えば、特開 2000-296667 号、同 2000-296669 号、同 2001-347748 号、および同 2001-63205 号等に記載された絹目やマット調などの面質を与えるように片付け処理された面質も本発明に使用することができる。

【0051】

基紙の含水率は、カールの安定化の観点で、5 ~ 8 質量%であることが好ましい。含水量が 5 質量%未満の場合には、高湿化で保管した際の波打ち程度が大きく成りやすく、8 質量%を越えると逆に低湿条件下に保存された際にカールが増大しやすい。

【0052】

更に上記ポリオレフィンで被覆した紙支持体は、以下の (1) ~ (6) 項の特性を有していることが好ましい。

【0053】

(1) 引っ張り強さは、J I S P 8113 で規定される強度で縦方向が 20 ~ 300 N、横方向が 10 ~ 200 N であることが好ましい。

【0054】

(2) 引き裂き強度は、J I S P 8116 で規定される強度で縦方向が 0.1 ~ 2 N、横方向が 0.2 ~ 2 N が好ましい。

【0055】

(3) 圧縮弾性率は、9.8 kN / cm² が好ましい。

(4) 不透明度は、J I S P 8138 に規定された方法で測定したときに 80 % 以上、特に 85 ~ 98 % が好ましい。

【0056】

(5) 白さは、JIS Z 8729で規定される L^* 、 a^* 、 b^* が、 $L^*=80\sim 97$ 、 $a^*=-3\sim +5$ 、 $b^*=-6\sim +2$ であることが好ましい。

【0057】

(6) クラーク剛直度は、記録用紙の搬送方向のクラーク剛直度が $50\sim 300\text{ cm}^3/100$ である支持体が好ましい。

【0058】

上記ポレオレフィン樹脂で被覆された支持体は、インク吸収層の塗布前に親水性ポリマーから主としてなる下引き層を設けることが好ましい。

【0059】

下引き層に用いられる親水性ポリマーとしては、ゼラチンもしくはゼラチン誘導体、ポリビニルアルコールもしくはポリビニルアルコール誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉もしくは澱粉誘導体、カラーギナン、アラビアゴム、プルランなどの公知の親水性ポリマーを使用することができる。これらの親水性ポリマーは2種以上を併用することもできる。

【0060】

特に好ましい親水性ポリマーは、ゼラチンもしくはゼラチン誘導体、及びポリビニルアルコールもしくはポリビニルアルコール誘導体であり、特に好ましくはポリビニルアルコールもしくはポリビニルアルコール誘導体である。

【0061】

下引き層中には、硬膜剤、界面活性剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、調色剤、蛍光増白剤、マット剤あるいはpH調整剤などを適宜使用することができる。

【0062】

下引き層が含有する親水性ポリマーが、ゼラチンもしくはゼラチン誘導体およびポリビニルアルコールもしくはポリビニルアルコール誘導体である場合には、これらのポリマーに適した硬膜剤を含有することが、ひび割れを軽減できることから好ましい。これらの硬膜剤は、下引き層を塗布した後、インク吸収層の塗布

前に付与して、インク吸収層を塗布する際、下引き層が硬膜されて膨潤を抑制するため、インク吸収層を塗布した後の乾燥時に、硬い多孔質膜の収縮応力が低下して、その結果、ひび割れを起こしにくくするものと考えられる。

【0063】

下引き層に用いられる親水性ポリマーが、主としてゼラチンもしくはゼラチン誘導体である場合の好ましい硬膜剤としては、例えば、ビニルスルホン系硬膜剤、アクリロイル系硬膜剤、アルデヒド系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、活性ハロゲン型硬膜剤などが使用される。

【0064】

また、親水性ポリマーが、ポリビニルアルコールもしくはポリビニルアルコール誘導体である場合、好ましい硬膜剤としては、例えば、ホウ酸や硼砂などのホウ素系硬膜剤およびエポキシ系硬膜剤である。これらの硬膜剤は、親水性ポリマー1gあたり概ね0.001～0.5gである。

【0065】

上記下引き層は、ポリオレフィン樹脂層上に設けられるが、下引き層の塗布に先立って、ポリオレフィン樹脂層表面を、プラズマ処理、火炎処理あるいはコロナ放電処理などの表面活性化処理することのが、接着性の観点で好ましい。

【0066】

次に、上記支持体上に設けられるインク吸収層について説明する。

インク吸収層は、支持体の片面のみでもよいが、両面に設けてもよい。この時両面に設けられるインク吸収層は、同じでも異なってもよい。

【0067】

本発明のインクジェット記録用紙が有するインク吸収層は、多孔質からなるインク吸収層である。

【0068】

多孔質インク吸収層は、無機または有機の微粒子と少量の親水性ポリマーから形成される空隙層を有する多孔質皮膜のものが好ましい。

【0069】

微粒子としては、無機微粒子が好ましい。このような無機微粒子の例としては

、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。無機微粒子は、一次粒子のまま用いても、また、二次凝集粒子を形成した状態で使用することもできる。

【0070】

本発明においては、特に微細な空隙が形成できる観点から、シリカまたは擬ベーマイトが好ましく、特に、平均粒径が100nm以下の気相法により合成されたシリカ、コロイダルシリカまたは擬ベーマイトが好ましい。

【0071】

無機微粒子の平均粒径は、粒子そのもの、あるいは空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒径はその投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0072】

空隙層に用いられる親水性ポリマーとしては、ゼラチン（アルカリ処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、アミノ基をフェニルイソシアネートや無水フタル酸等で封鎖した誘導体ゼラチン等）、ポリビニルアルコール（平均重合度が300～4000、ケン化度が80～99.5%が好ましい）、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシセルロース、寒天、プルラン、デキストラン、アクリル酸、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、アルギン酸等が挙げられ、2種類以上を併用することもできる。特に好ましい親水性ポリマーは、ポリビニルアルコールもしくはその誘導体である。

【0073】

本発明で用いられるポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビ

ニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0074】

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が300以上のものが好ましく、特に1000～5000のものが好ましい。ケン化度は70～100%のものが好ましく、80～100%のものが特に好ましい。

【0075】

多孔質インク吸収層の親水性ポリマーと微粒子の比率は、概ね1:10～1:2であり、好ましくは1:8～1:3の範囲である。

【0076】

また、上記多孔質インク吸収層が、親水性ポリマーとしてポリビニルアルコールを含有する場合には、皮膜の造膜性を改善し、また皮膜の耐水性や皮膜の強度を高めるために、硬膜剤を使用することが好ましい。硬膜剤としては、ほう酸またはその塩、あるいはエポキシ系硬膜剤が好ましく、特にほう酸が好ましい。

【0077】

ほう酸またはその塩とは、硼素原子を中心原子とする酸素酸及びその塩を示し、具体的にはオルトほう酸、メタほう酸、次ほう酸、四ほう酸、五ほう酸及びそれらの塩が含まれる。

【0078】

ほう酸またはその塩の使用量は、塗布液の無機微粒子や親水性ポリマーの量により広範に変わり得るが、親水性ポリマーに対して概ね1～60%、好ましくは5～40%である。

【0079】

なお、多孔質層に用いられる親水性ポリマーが、それ自体で架橋性を有する場合には必ずしも硬膜剤は必要としない。

【0080】

本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収層には、上記以外の各種の添加剤を添加することができ、中でもカチオン媒染剤は、印字後の耐水性や耐湿性を改良するために好ましい。カチオン媒染剤としては、第1～第3級アミノ基及び

第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が用いられるが、長期保存時の変色や耐光性の劣化が少ないこと、染料の媒染能が充分高いこと等から、第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好ましい。

【0081】

好ましいポリマー媒染剤は、上記第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの共重合体または縮重合体として得られる。

【0082】

カチオン系媒染剤の具体例は、例えば、「インクジェットプリンター技術と材料」268頁（株式会社 シーエムシー発行 1998年）に記載されている。

【0083】

上記各添加剤の他に、例えば、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、アニオン、カチオンまたは非イオンの各種界面活性剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号及び特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤、例えば特開2000-309157号に記載されているような塩基性ポリ水酸化アルミニウムや酢酸ジルコニルなどの水溶性多価金属化合物、消泡剤、ジエチレングリコール等の潤滑剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0084】

インク吸収層の支持体上への塗布方式としては、例えば、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法があるが、多孔質皮膜は高い湿潤膜厚で塗布する必要があるため、好ましくはカーテン塗布方法あるいはエクストルージョンコート法が用いられる。

【0085】

インク吸収層を塗布後の乾燥は通常行われる乾燥方法や乾燥条件が適用でき、20～80℃で行われる。塗布後、一旦冷却してゲル化させた後に乾燥する方法は強い風を吹き付けることができるために高速塗布に適している。

【0086】

支持体としてポリオレフィン樹脂コート紙を使用するため、乾燥は概ね0～80℃の範囲で乾燥することが好ましい。80℃を越えるとポリオレフィン樹脂が軟化して搬送を困難にしたり記録層表面の光沢にムラが出たりする。好ましい乾燥温度は0～60℃である。

【0087】

本発明のインクジェット記録用紙は、インク吸収層の反対側にカール防止や印字直後に重ね合わせた際のくっつきやインク転写を更に向上させるために種々の種類のバック層を設けることができる。

【0088】

バック層の構成は、支持体の種類や厚み、表側の構成や厚みによっても変わるが、一般には親水性バインダーや疎水性バインダーが用いられる。バック層の厚みは通常は0.1～10 μ mの範囲である。

【0089】

また、バック層には、帯電特性を改良するために導電性物質を添加したり、他の記録用紙とのくっつき防止、筆記性改良、さらにはインクジェット記録装置内での搬送性改良のために表面を粗面化できる。この目的で好ましく用いられるのは粒径が0.5～20 μ mの有機または無機の微粒子である。

【0090】

これらのバック層は、インク吸収層の塗布後に設けることもできるが、予め設けていることが好ましい。

【0091】

【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中の「%」は、特に断りのない限り絶乾質量%を示す。

【0092】

実施例 1

《支持体の作製》

木材パルプ (LBKP/NBSP=50/50) 100部に対して、ポリアクリルアミドを1部、4部の灰分 (タルク)、カチオン化澱粉を2部、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を0.5部、及び表1に記載の (コップサイズ度/坪量) となるに必要な添加量のアルキルケテンダイマー (サイズ剤) を含有するスラリー液を調製し、長編抄紙機で坪量が 170 g/m^2 になるように基紙1~5を抄造した。これにカレンダー処理を施した後、4質量%のアナターゼ型酸化チタンおよび少量の色調調整剤を含有する密度0.92の低密度ポリエチレン樹脂を、 320°C で厚さ $28\text{ }\mu\text{m}$ になるように溶融押し出しコーティング法で基紙の片面を被覆した。次いで、反対側の面を密度0.96の高密度ポリエチレン/密度0.92の低密度ポリエチレン=70/30の混合した溶融物を同様に溶融押し出し法で厚さが $32\text{ }\mu\text{m}$ になるように被覆した。この支持体の酸化チタン含有層側に、コロナ放電した後、ポリビニルアルコールとほう酸及び界面活性剤含有の下引き層を、ポリビニルアルコールが 0.05 g/m^2 になるように塗布した。

【0093】

一方、反対側の面には、平均粒径約 $1\text{ }\mu\text{m}$ のシリカ微粒子 (マット剤) と少量のカチオン性ポリマー (導電剤) を含有するスチレン/アクリル系エマルジョンを、乾燥膜厚が約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布して、インク吸収層を塗布するための支持体1~5を作製した。

【0094】

インク吸収層を設ける面側の75度光沢度は、60~61%、中心線平均粗さ (SRa) は約 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0095】

バック面側は、光沢度が約18%、SRa=約 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 、ベック平滑度は160~200秒であった。

【0096】

このようにして得られた支持体1~5の基紙の含水率は7.0~7.2%であ

った。

【0097】

表1に、5種類の基紙の（コップサイズ度／坪量）の値を示す。

《インクジェット記録用紙の作製》

〔分散液の調製〕

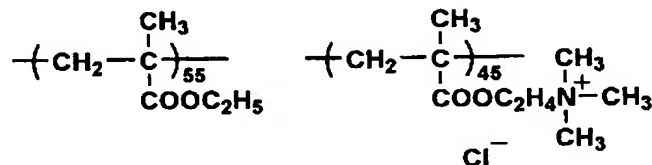
〈酸化チタン分散液1の調製〉

平均粒径が約0.25 μmの酸化チタン20kg（石原産業製：W-10）を、pH=7.5のトリポリリン酸ナトリウム150g、ポリビニルアルコール（クラレ株式会社製：PVA235）500g、カチオンポリマー（P-1）150g及びサンノブコ株式会社消泡剤SN381を10g含有する水溶液90Lに添加し、高圧ホモジナイザー（三和工業株式会社製）で分散した後、全量を100Lに仕上げて均一な酸化チタン分散液1を得た。

【0098】

【化1】

P-1



【0099】

〈シリカ分散液1の調製〉

下記の添加剤を順次混合して、シリカ分散液1を調製した。

【0100】

水	71 L
ホウ酸	0.27 kg
ほう砂	0.24 kg
エタノール	2.2 L
カチオンポリマー（P-1）25%水溶液	17 L

退色防止剤 (AF-1) 10%水溶液

8.5 L

蛍光増白剤水溶液 (チバスペシャリティーケミカル製、UVITEX NFW LIQUID)

0.1 L

全量を純水で100 Lに仕上げた。

【0101】

無機微粒子として、気相法シリカ (平均1次粒子径約12 nm) を50 kg用意し、上記各添加剤液と混合した後、特開2002-47454号公報の実施例5に記載された分散方法により分散してシリカ分散液1を得た。

【0102】

退色防止剤 (AF-1) : HO-N(C₂H₄SO₃Na)₂

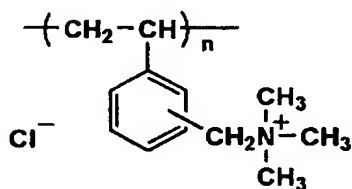
〈シリカ分散液2の調製〉

シリカ分散液1の調製において、カチオンポリマーをP-1からP-2に変更した以外は同様にして、シリカ分散液2を調製した。

【0103】

【化2】

P-2



【0104】

〔塗布液の調製〕

インク吸収層面側用の第1層、第2層、第3層および第4層の各塗布液を、以下の手順で調製した。

【0105】

(第1層用塗布液の調製)

610 mlの上記シリカ分散液1を40℃で攪拌しながら、以下の添加剤を順

次混合した。

【0106】

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA235）の5%水溶液
220ml

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA245）の5%水溶液
80ml

酸化チタン分散液1
30ml

ラテックスエマルジョン（第一工業株式会社製：AE-803）
21ml

界面活性剤-1の5%水溶液
1.5ml

純水で全量を1000mlに仕上げた。

【0107】

（第2層用塗布液の調製）

650mlの上記シリカ分散液1を40℃で攪拌しながら、以下の添加剤を順次混合した。

【0108】

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA235）の5%水溶液
180ml

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA245）の5%水溶液
80ml

ラテックスエマルジョン（第一工業株式会社製：AE-803）
15ml

純水で全量を1000mlに仕上げた。

【0109】

（第3層用塗布液の調製）

650mlの上記シリカ分散液2を40℃で攪拌しながら、以下の添加剤を順次混合した。

【0110】

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA235）の5%水溶液
180ml

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA245）の5%水溶液

80 ml

純水で全量を 1000 ml に仕上げた。

【0111】

(第4層用塗布液の調製)

650 ml の上記シリカ分散液 2 を 40℃ で攪拌しながら、以下の添加剤を順次混合した。

【0112】

ポリビニルアルコール (クラレ工業株式会社製: PVA 235) の 5% 水溶液

180 ml

ポリビニルアルコール (クラレ工業株式会社製: PVA 245) の 5% 水溶液

80 ml

シリコン分散液 (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製: BY-22-839)

3.5 ml

サポニン 50% 水溶液

4 ml

界面活性剤-1 の 5% 水溶液

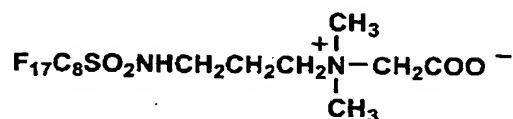
6 ml

純水で全量を 1000 ml に仕上げた。

【0113】

【化3】

界面活性剤-1



【0114】

上記のようにして調製した各塗布液を、東洋濾紙株式会社製フィルターの TC P10 で 2 段ろ過した。

【0115】

上記調製した各塗布液は、いずれも 40℃ において 30～80 mPa・s、15℃ において、30,000～100,000 mPa・s の粘度特性を示した。

【0116】

〔記録用紙1～5の作製〕

以上のようにして調製した各塗布液を、ポリオレフィンで両面を被覆した上記支持体1～5の表面側に、第1層（35 μm ）、第2層（45 μm ）、第3層（45 μm ）、第4層（40 μm ）の順になるように各層を同時塗布した。なお、括弧内の数値は、それぞれの湿潤膜厚を示す。

【0117】

塗布は、それぞれの塗布液を40℃で、4層式カーテンコーターを用いて同時重層塗布を行い、塗布直後に8℃に保持した冷却ゾーンで20秒間冷却した後、20～30℃、相対湿度20%以下の条件で40秒間、55℃、相対湿度20%以下の条件で120秒間、55℃、相対湿度30%以下の条件で60秒間、各々の乾燥風を吹き付けて乾燥した。このとき、恒率乾燥領域における皮膜温度は8～30℃であり、その後の減率乾燥領域で、皮膜温度は徐々に上昇した後、23℃、相対湿度40～60%で調湿してロール状に巻き取って、記録用紙1～5を得た。得られた各記録用紙は、その後40℃で5日間加温保管した。

【0118】

《記録用紙の評価》

上記作製した記録用紙1～5について、以下の方法によりカール度、端部波打ち耐性、及びバンディング耐性を評価した。

【0119】

〔カール度の測定〕

23℃で、相対湿度が20%、55%、80%の各環境下で、A4サイズに断裁した各試料を24時間平置きで放置し、4隅の平均盛り上がり高さ（mm）を求めた。このとき、4角が盛り上がる方向にインク吸収層側を上向き又は下向きになるように放置し、カール度はインク吸収層面側が上向きになったときに、（+）カール、下向きにしたときに（-）カール値で表示した。

【0120】

〔端部波打ち耐性の評価〕

各試料を、23℃、相対湿度20%の環境下で1日放置した後、23℃、相対

湿度 8 0 % の環境下で 1 日放置したときの端部の波打ちを目視観察し、下記の基準に則り端部波打ち耐性の評価を行った。

【 0 1 2 1 】

- ：試料端部に波打ちが全く認められない
- △：試料端部に僅かに波打ちが認められるが、実用上許容範囲にある
- ×：試料端部に著しい波打ちが認められ、実用上問題がある

〔バンディング耐性の評価〕

2 3 ℃、相対湿度 5 5 % の環境下で、セイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンター P M 9 2 0 C を用い、上記端部波打ち耐性で評価した A 4 シートに全面プリントを行い、筋状のムラ（バンディング）の発生状態を目視観察し、下記の基準に則りバンディング耐性の評価を行った。

【 0 1 2 2 】

- ：筋状のムラの発生がほとんど認められない
- △：筋状のムラの発生が僅かに認められるが、実用上許容範囲にある
- ×：全面に筋状の激しいムラが発生し、実用上問題がある

以上により得られた結果を、表 1 に示す。

【 0 1 2 3 】

【表 1】

記録用紙 番号	コップサイズ度／坪量	カール度 (mm)			端部波打ち耐性	バンディング耐性	備考
		20%RH	55%RH	80%RH			
1	0.08	+4	-2	-5	○	○	本発明
2	0.16	+5	-2	-6	○	○	本発明
3	0.25	+7	-3	-7	△	○	本発明
4	0.36	+9	-5	-9	△	△	本発明
5	0.62	+12	-6	-10	×	×	比較例

【0124】

表1より明らかなように、（コップサイズ度／坪量）の比が、0.4を越える比較の記録用紙5では、環境の湿度変化に対するカール変動が大きく、端部で大きな波打ちが発生し、プリント時にもバンディングが許容できないレベルである

。これに対して、（コップサイズ度／坪量）の比が0.4未満の本発明の記録用紙1～4は、湿度変化に対するカール変動が低く、かつカール度も小さく、端部の波打ちが低減され、特に、0.3未満で波打ちが無く、かつバンディングが認められないことが分かる。

【0125】

実施例 2

実施例1で作製した記録用紙1～5の作製において、使用した基紙の坪量を、 170 g/m^2 から 120 g/m^2 に変更し、それに伴い表側のポリエチレンの量を $22\text{ }\mu\text{m}$ に変更した以外は同様にして、表2に記載の（コップサイズ度／坪量）である5種類の基紙11～15を作製し、実施例1と同様にして記録用紙11～15を作製した。

【0126】

この記録用紙11～15について、実施例1に記載の方法と同様にして、カール度の測定及び端部波打ち耐性及びバンディング耐性の評価を行い、得られた結果を表2に示す。

【0127】

【表 2】

記録用紙 番号	コップサイズ度／坪量	カール度 (mm)			端部波打ち耐性	バンディング耐性	備考
		20%RH	55%RH	80%RH			
11	0.10	+6	+3	-1	○	○	本発明
12	0.18	+8	+3	-2	△	○	本発明
13	0.27	+9	+4	-2	△	○	本発明
14	0.39	+11	+6	-4	△	△	本発明
15	0.73	+16	+9	-8	×	×	比較例

【0128】

表 2 より明らかなように、基紙の坪量を 170 g/m^2 から 120 g/m^2 に変化させ有る程度のカール調整を行った場合であっても、本発明で規定する（コップサイズ度／坪量）の比を有する本発明の記録用紙は、実施例 1 の結果と同様に

、カール特性、端部波打ち耐性及びバンディング耐性に優れた結果を示すことを確認することができた。

【 0 1 2 9 】

実施例 3

実施例 1 で作製した記録用紙 2（コップサイズ度／坪量＝0. 1 6）において、基紙の含水率を表 3 に記載のように変化させた以外は同様にして、記録用紙 2 1 ～ 2 4 を作製し、実施例 1 と同様にして各評価を行い、得られた結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 0 】

【表 3】

記録用紙 番号	基紙含水率 (質量%)	カール度 (mm)			端部波打ち耐性	バンディング耐性	備考
		20%RH	55%RH	80%RH			
21	4.5	+2	-1	-3	△	○	本発明
22	5.9	+3	+1	-4	○	○	本発明
23	6.4	+4	+2	-5	○	○	本発明
24	8.8	+10	+2	-7	○	△	本発明

【0131】

表3より明らかなように、基紙の含水量を4.5～8.8質量%に変化させた各記録用紙において、概ね良好な端部波打ち耐性とバンディング耐性を示すことが分かるが、その中でも、基紙の含水率が8質量%を越える記録用紙24では、低湿環境下で+カールが増大し、また、基紙含水率が5%質量以下である記録用紙21においては、高湿環境下での端部波打ちがやや増大する傾向が認められた。

【 0 1 3 2 】

【発明の効果】

本発明により、環境湿度が変化した場合のカール安定性に優れ、かつ端部のうねりを軽減し、インクジェット記録する際の画像欠陥やヘッド擦りを低減したインクジェット記録用紙を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、環境湿度が変化した場合のカール安定性に優れ、かつ端部のうねりを軽減し、インクジェット記録する際の画像欠陥やヘッド擦りを低減したインクジェット記録用紙を提供することにある。

【解決手段】 基紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆された支持体上に、親水性バインダーを含有する多孔質のインク吸収層を有するインクジェット記録用紙において、該基紙の坪量に対するコップサイズ度の比（コップサイズ度／坪量）が、0.4以下であることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 7 7 6 7 1
受付番号	5 0 3 0 0 4 5 9 7 5 0
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月20日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 7 7 6 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社